

REC'D 23 AUG 2004

WIPO 창 PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 :

Application Number

10-2003-0052422

출원년월일 :

Date of Application

2003년 07월 29일
JUL 29, 2003

출원인 :

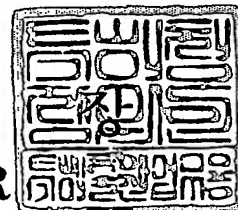
Applicant(s)

강원대학교산학협력단
KNU-Industry Cooperation Foundation

2004 년 07 월 29 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】 출원인 변경 신고서
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2004.06.15
【구명의인(양도인)】
【성명】 이성만
【출원인코드】 4-1998-033720-9
【사건과의 관계】 출원인
【신명의인(양수인)】
【명칭】 강원대학교 산학협력단
【출원인코드】 2-2004-008857-1
【사건의 표시】
【출원번호】 10-2003-0052422
【출원일자】 2003.07.29
【발명의 명칭】 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법
【변경원인】 전담조직으로의 이전
【취지】 특허법 제38조제4항·실용신안법 제20조·의장법 제24조 및 상표법 제12조 제1항의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다. 구명의인 이성만 (인) 신명의인 강원대학교 산학협력단 (인)
【수수료】 0 원
【첨부서류】 1. 기타첨부서류[출원인변경의 원인을 증명하는 서류]_1통 2.기타첨부서류[제3자의 허가, 인가, 동의, 승낙이 필요한 경우에는 이를 받았음을 증명하는 서류]_1통 3.기타첨부서류[대리인에 의하여 절차를 밟는 경우 그 대리권을 증명 하는 서류]_1통

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.29
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	A NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND A METHOD FOR PREPARING SAME
【출원인】	
【성명】	이성만
【출원인코드】	4-1998-033720-9
【대리인】	
【성명】	박종길
【대리인코드】	9-1998-000221-1
【포괄위임등록번호】	2002-042365-9
【발명자】	
【성명】	이성만
【출원인코드】	4-1998-033720-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이헌영
【성명의 영문표기】	LEE, HEON YOUNG
【주민등록번호】	700131-1222125
【우편번호】	200-092
【주소】	강원도 춘천시 효자2동 강원대학교 공과대학 신소재공학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍문기
【성명의 영문표기】	HONG, MOON KI
【주민등록번호】	780907-1346310
【우편번호】	200-092
【주소】	강원도 춘천시 효자2동 강원대학교 공과대학 신소재공학과
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박종길 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 5 면 5,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 10 항 429,000 원

【합계】 463,000 원

【감면사유】 개인 (70%감면)

【감면후 수수료】 138,900 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 가역 용량이 높고, 우수한 충방전 효율을 갖는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로 초미세화된 Si상 입자 및 상기 Si상 입자를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체; 및 탄소재료를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다. 본 발명은 또한 실리콘 산화물과 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질을 미케노케미칼공정(mechanochemical process)을 통해 혼합함으로써 또는 열화학적 반응(thermochemical reaction)을 거치도록 함으로써 실리콘 산화물을 환원하여 초미세 Si 입자 및 이를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체를 얻는 단계; 및 상기 Si 상을 함유한 산화물 복합체와 탄소재료를 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

【대표도】

도 10

【색인어】

Si, 음극 활물질, 산화물, 탄소,

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법(A NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND A METHOD FOR PREPARING SAME)

【도면의 간단한 설명】

도 1은 Si 함유 산화물 복합체와 탄소의 혼합물의 볼 밀링 시간에 따른 X-ray 회절 그림.

도 2는 나노 Si 함유 산화물 복합체-흑연 혼합물(10분 밀링)의 싸이클에 따른 충방전 용량을 보인 도면.

도 3은 실시예 2에 따른 음극재료의 싸이클에 따른 충방전 용량을 보인 도면.

도 4는 실시예 3에 따른 음극재료의 X-ray 회절 그림.

도 5는 실시예 3에 따른 음극재료의 싸이클에 따른 충방전 용량을 나타낸 도면.

도 6은 실시예 3에 따른 음극재료의 싸이클에 따른 충전후 10 분 휴식 시간(rest time) 후에서의 개방회로 전압(OCV)을 나타낸 도면.

도 7a는 실시예 4에서의 Si-함유 산화물 복합체의 싸이클에 따른 충방전 용량을 보인 도면.

도 7b는 실시예 4에서의 Si-함유 산화물 복합체의 개방회로 전압(OCV)을 보인 도면.

도 8은 실시예 4의 Si-함유 산화물 복합체-탄소 음극 재료의 40회 충방전 후의 전극의 주사전자현미경 사진.

도 9는 실시예 5에 따른 음극 재료의 싸이클에 따른 방전용량을 보인 도면.

도 10은 실시예 6에 따른 음극 재료의 충방전 곡선을 보인 도면.

도 11은 실시예 6에 따른 음극 재료의 싸이클에 따른 충방전 용량을 보인 도면.

도 12는 실시예 7에 따른 Si 함유 산화물 복합체의 X-ray 회절 그림을 보인 도면

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

14> [산업상 이용 분야]

15> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 가역 용량이 높고, 우수한 충방전 효율을 갖는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

16> [종래 기술]

17> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나 탄소재로 이루어지는 음극은 이론적 최대 용량이 372mAh/g(844mAh/cc)으로 제한되어 용량 증대에 한계가 있다. 음극 재료로서 검토되었던 리튬 금속은 에너지밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만 반복된 충방전시 수지상 성장(dendrite)에 의한 안전성 문제와 싸이클 수명이 짧은 문제점이 있다.

18> 또한 고용량을 나타내고 리튬 금속을 대체할 수 있는 물질로서 리튬 합금에 대한 많은 연구와 제안이 있었다. 실리콘(Si)은 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 리튬을 가역적으로 흡장, 방출하며 이론적 최대 용량은 약 4020mAh/g(9800mAh/cc, 비중 2.23)으로서 탄소재에 비해서 매우 크기 때문에 고용량 음극 재료로서 유망하다. 그러나 실리콘의 경우 충방전시 리튬과

의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 Si활물질 입자가 파괴됨으로 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 사이클 수명이 짧아진다.

- 19> 이러한 문제점을 극복하기 위해 리튬과 반응하는 물질(active phase)과 리튬과 반응하지 않는 물질(inactive phase)로 이루어진 복합 활물질 구성에 대한 연구 및 제안이 있었지만 각종 비수전해질 이차 전지용 음극 재료로서 그 재료의 성능을 가장 잘 나타낼 수 있는 복합 화합물 구성을 갖는 본 발명과 같은 음극 재료나 그 제조 방법의 제안은 없었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 20> 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 Li을 흡장, 방출하는 양이 크며, 따라서 비수전해질 이차 전지의 음극 재료로서 사용할 경우 충방전 용량이 크고, 또한 초기 비가역 용량 손실이 작고 사이클 수명이 뛰어난 비수전해질 이차 전지의 음극 활물질 및 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

- <21> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 초미세화된 Si상 입자 및 상기 Si상 입자를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체; 및 탄소재료를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- <22> 본 발명은 또한 초미세화된 Si상 입자 및 상기 Si상 입자를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- <23> 본 발명은 또한 실리콘 산화물과 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질을 기계노케미칼공정(mechanochemical process)을 통해 혼합함으로써 또는 열화학적 반응(thermochemical

reaction)을 거치도록 함으로써 실리콘 산화물을 환원하여 초미세 Si 입자 및 이를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체를 얻는 단계; 및

- 16> 상기 복합체와 탄소재료를 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- 17> 본 발명은 또한 실리콘 산화물과 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질을 미케노케미칼공정(mechanochemical process)을 통해 혼합함으로써 또는 열화학적 반응(thermochemical reaction)을 거치도록 함으로써 실리콘 산화물을 환원하여 초미세 Si 입자 및 이를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체를 얻는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- 18> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- 19> 본 발명의 음극 활물질은 미세화된 Si상과 이를 포위하는 산화물의 복합체 또는 이 복합체와 탄소재료의 혼합물로 이루어진다. 상기 산화물은 리튬과 반응하지 않는 비반응물질로서 구속 효과를 충분히 나타내기 위해서는 Si상 입자의 크기를 최소화시키는 것이 바람직하며, 이와 같은 미세한 Si상의 분포는 기계적 합금화(Mechanical alloying or Mechanochemical reaction) 방법에 의해 효율적으로 형성할 수 있다. 본 발명에서 상기 Si상 입자의 크기는 나노 단위의 크기를 가진다.
- 20> 본 발명의 음극 활물질은 리튬과의 반응에 따른 체적 변화 구속 및 완화를 통해 활물질의 기계적 파괴현상을 방지하여 고용량과 함께 사이클 수명을 향상시킬 수 있다.
- 21> 상기한 구성의 본 발명은 음극 활물질을 제조하는 방법은 다음과 같다.

- 30> 실리콘 산화물과 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질을 미케노케미칼 공정을 통해 혼합하거나 열화학적 반응(thermochemical reaction)을 거쳐 실리콘 산화물을 환원시켜 내부에 초미세 Si 입자가 존재하고 Si 입자주위에 산화물이 포위되어 있는 복합체를 형성한다.
- 31> 상기 실리콘 산화물로는 SiO_2 , SiO , $\text{SiZO}(\text{SnSiO}_3, \text{MnSiO}_3, \text{FeSiO}_3, \text{Li}_2\text{TiSiO}_3, \text{ZnSiO}_3, \text{LiSiON})$ (Z은 Sn, Mn, Fe, Li, Zn, Ti) 또는 기계적 활성화된 실리콘 산화물 등이 사용될 수 있다. 상기 기계적 활성화(mechanical activated)된 산화물은 입자 크기가 미세화된 산화물을 의미한다. 기계적 활성화된 산화물은 볼밀링 방법으로 얻을 수 있다. 입자 크기가 미세화된 기계적 활성화된 산화물은 기계적 변형률(Mechanical strain) 증가, 표면적 증가 및 반응성 향상 등의 효과를 나타낸다. 그러므로 기계적 활성화된 산화물을 사용하면 미케노케미칼 반응 및 열화학적 반응의 반응시간을 단축시킬 수 있으며, 복합체의 입자크기를 미세하게 조절할 수 있다.
- 32> 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질로는 실리콘 산화물을 환원시킬 수 있는 금속원소 또는 이들 원소를 포함하는 화합물이 사용될 수 있다. 이들의 바람직한 예로는 Al, Fe, Li, Mn, Ni, Co, Sn, V, In, Cr, Y, Ge, Ta, Mg, Ca, Mo, Sb, Ti, Zr, P, B, Li_3N 등을 들 수 있다.
- 33> 상기 미케노케미칼공정의 예로는 고에너지 볼밀링(high energy ball milling)을 들 수 있으며, 이러한 공정을 통하여 하기 반응과 같은 합금화 반응이 일어난다. 또한 상기 합금화 반응은 열화학적 반응에 의해서도 일어날 수 있다. 상기 열화학적 반응은 반응물을 열처리하여

합금화 반응을 유도한다. 상기 열처리 합금화 반응은 대략적으로 150-1500 °C 구간에서 불활성 분위기(예 아르곤 분위기)로 열처리하고 로냉 또는 급냉을 하여 실시하는 것이 바람직하다.



35> 실리콘 산화물은 M에 의해 원소 Si로 환원되어 생성된 산화물 M_yO_x 는 Si을 포위하는 모상으로 작용한다. Si상이 Li과의 반응시 체적 변화에 대한 모상의 구속 및 응력완화 효과와 모상을 통한 리튬 이온 전도 특성을 향상시키기 위해 Li_2O , Li_2O_2 , LiNO_3 및 Li_2S 와 같은 리튬 화합물을 기계적 합금화시 M과 함께 첨가할 수 있다. 이들 리튬 화합물은 산화물 모상에 분산되어 있거나 산화물과 화학결합을 하여 복합산화물을 형성하기도 한다. 이로써 산화물 모상에 초미세 Si상이 분산된 복합체를 얻을 수 있다.

36> 상기 M은 실리콘 산화물 1몰에 대하여 0.3 내지 4몰의 범위로 사용하는 것이 바람직하다. M이 0.3몰 미만으로 사용되면 나노 Si 외에 실리콘 산화물이 남아 있어 첫 번째 충방전에서의 비가역적 용량이 크게 나타나고, M이 4몰을 초과하는 경우에는 M이 남아있어 부피팽창에 관여하므로 싸이클 특성이 저하되는 문제점이 있다. 상기 리튬 화합물은 실리콘 산화물 1몰에 대하여 0 내지 0.6몰의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

37> 이렇게 얻어진 Si 상 함유 산화물 복합체를 그대로 음극활물질로 사용하거나 상기 복합체를 탄소재료와 함께 혼합하여 음극활물질로 사용할 수 있다. 탄소재료와 혼합함으로써 Si 상 함유 산화물 복합체의 전기 전도성 증가와 함께 응력완화 효과를 증대시킬 수 있다.

38> 상기 탄소재료는 비정질 탄소 또는 결정질 탄소가 사용될 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon; 고온 소성 탄소)이 있으며, 결정질 탄소로는 판상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연이 있다.

또한 리튬 이차 전지의 저온특성을 향상시키기 위하여 표면처리된 결정질 탄소(흑연)가 사용되는 것도 바람직하다. 이와 같이 표면처리된 결정질 탄소는 프로필렌 카보네이트를 전해액으로 사용하여도 리튬 흡장시 박리 현상이 나타나지 않는다. 상기 결정질 탄소의 표면 처리 방법으로는 저결정성 또는 비정질 탄소전구체로 코팅하여 열처리하여 탄소전구체를 탄화시키는 방법이 이용될 수 있다. 상기 코팅방법은 건식 또는 습식 혼합 모두 이용될 수 있다. 또한 화학기상 증착법과 같은 증착법도 이용될 수 있다.

- 39> 상기 Si 상 함유 산화물 복합체와 탄소재료는 5-90: 95-10의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다. Si 상 함유 산화물 복합체가 5 중량% 미만이면 용량에 크게 기여하지 못하고, 90 중량%를 초과하면 부피팽창 문제로 인하여 싸이클 특성이 저하된다.
- 40> 상기 Si 상 함유 산화물 복합체와 탄소재료는 혼합하여 사용할 수도 있고 이들 혼합물을 불밀링하여 이들 물질 간의 화학결합을 유도함으로써 균일한 복합화합물을 효과적으로 얻을 수도 있다. 그러나 탄소재료에 대한 불밀링에 의해 표면적 증가에 의한 비가역 용량이 증가할 수 있다. 특히 탄소재료로서 흑연을 사용할 경우 비가역 용량 감소는 더욱 크게 나타난다. 이러한 탄소재료에 의한 비가역 용량은 저결정성 또는 비정질 탄소를 이용한 코팅에 의해 상기 나노 Si 상 함유 산화물 복합체-탄소재료의 표면을 개질시킴으로써 크게 줄일 수 있고 싸이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- 41> 상기 나노 Si 상 함유 산화물 복합체-탄소재료의 표면 개질 방법으로는 저결정성 또는 비정질 탄소전구체로 코팅하여 열처리하여 탄소전구체를 탄화시키는 방법이 이용될 수 있다. 상기 코팅방법은 건식 또는 습식 혼합 모두 이용될 수 있다. 또한 화학기상 증착법과 같은 증착법도 이용될 수 있다.

<42> [실시예]

3> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

4> 실시예 1

5> SiO, Al, 및 Li₂O₂를 각각 1:1:0.2의 몰비로 혼합한 후 불밀링하여 기계적 합금화 반응을 통하여 나노사이즈의 Si를 포위하는 Al-Li-O 산화물 매트릭스를 제조하였다. 이 Si 함유 산화물 복합체와 탄소(SFG 44, 흑연)를 50 : 50의 중량비로 혼합하여 불 밀링하여 나노 Si 함유 산화물 복합체-흑연 음극 활물질을 제조하였다. 불 밀링 시간(5, 10, 30분)에 따른 음극 활물질의 X-ray 회절 그림을 도 1에 도시하였다. 밀링 시간이 길어지면서 흑연구조는 변화하고 있지만 나노 실리콘 복합체는 변화가 없었다. 또한 X-ray 회절 그림으로부터 Scherrer 식을 이용하여 실리콘의 결정립 크기(crystallite grain size)를 구한결과 16.2nm의 나노 결정성 구조를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

46> 나노 Si 함유 산화물 복합체-흑연 활물질(10분 밀링)의 싸이클에 따른 충방전용량 곡선을 도 2에 도시하였다. 도 2에서 □는 방전용량이고 ○는 충전용량이다. 도 2에 도시된 바와 같이 600 mAh/g 정도의 고용량을 나타내고 있으며 싸이클 특성도 우수하게 나타났다.

47> 실시예 2

48> 실시예 1의 나노 Si 함유 산화물 복합체-흑연 음극 활물질(10분 밀링)을 저결정성 탄소재를 코팅하기 위해 탄화시 용융 과정을 거쳐 탄화되는 탄소 전구체(Coal tar pitch)를 혼합하여 아르곤(Ar) 분위기하에서 900℃에서 1시간 열처리하였다. 이렇게 얻은 음극재료의 싸이클에 따른 충방전 용량을 도 3에 도시하였다. 흑연의 이론용량(372 mAh/g) 보다 높은 420 mAh/g

정도의 용량과 우수한 싸이클 특성을 나타내고 있으며, 초기비가역 용량이 저결정성 탄소재로 코팅해 표면 처리하지 않은 실시예 1의 음극 재료에 비해 크게 감소하였음을 나타냈다.

▷ 따라서 저결정성 탄소재로 코팅하므로 첫 번째 비가역용량을 줄여 줄 수 있을 뿐 아니라 싸이클 특성도 크게 향상시키는 것으로 나타났다.

▷ 실시예 3

▷ 실시예 1의 나노 Si 함유 산화물 복합체-흑연 음극 활물질(5분 밀링)을 저결정성 탄소재를 코팅하기 위해 상기 복합체와 탄소 전구체(Coal tar pitch)를 혼합하여 아르곤(Ar) 분위기 하에서 900℃에서 1시간 열처리하였다. 이렇게 얻은 음극재료의 X-ray 회절 그림을 도 4에 도시하였다. 표면에 저결정성 탄소층이 잘 코팅되어 있다는 것은 흑연 피크가 감소함으로 알 수 있고, 열처리온도가 900℃ 임에도 실리콘이나 알루미나(Al_2O_3) 피크가 크게 성장하지 않고 나노 결정성 상태로 존재하고 있다. 실리콘의 경우 X-ray 회절 그림으로부터 Scherrer 식을 이용하여 실리콘의 결정립 크기(crystallite grain size)를 구한결과 14.8nm의 나노 결정성 구조를 나타내고 있었다. 이는 열처리하지 않은 실시예 1의 X-ray 회절 그림(도 1)과 유사하게 나타났다. 즉 미케노케미칼(mechanochemical) 방법으로 합성한 실시예 1의 음극 활물질의 경우 실리콘이 나노 입자로 존재하기 때문에, 또는 매질(matrix)이 존재하므로 고온인 900℃에서 열처리함에도 불구하고 나노 결정성 상태를 그대로 유지하고 있었다.

52> 도 5는 실시예 3의 음극재료의 싸이클에 따른 충방전용량을 나타낸 도면이다. 도 5에서 465mAh/g 정도의 고용량을 나타내고, 우수한 싸이클특성과 낮은 초기 비가역용량을 나타내고 있다.

- 도 6은 실시예 3의 음극재료의 싸이클에 따른 충전후 10 분 휴식 시간(rest time) 후에 서의 개방회로 전압(OCV)을 나타낸 도면이다. 도 6에서 보는 바와 같이 싸이클 반복에 따른 개방회로 전압(OCV)은 변화 없이 일정하게 나타나고 있다. 그러나 실리콘의 경우 충방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 Si 활물질 입자가 파괴됨으로 내부저항이 증가하므로 개방회로 전압(OCV)은 낮은 전압 값으로 싸이클에 따라 증가한다. 그러므로 개방회로 전압(OCV)의 변화가 없다는 것은 실리콘에 있어 가장 크게 지적되어 오던 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하는 것을 탄소 코팅된 나노 실리콘-탄소 복합체의 경우에 있어서는 이러한 현상을 방지하고 있다는 것을 나타낸다.
- 4> 이러한 결과의 예를 하기 실시예 4에서 보다 자세하게 설명한다.
- 5> 실시예 4
- 6> SiO_2 , Al, 및 Li_2S 를 각각 3:4.2:0.3의 몰비로 혼합한 후 볼밀링하여 기계적 합금화 반응을 통하여 나노사이즈의 Si를 포위하는 Al-Li-O-S 복합산화물 매트릭스 음극 활물질을 제조하였다. 상기 Si-함유 복합산화물의 싸이클에 따른 충방전용량과 개방회로 전압(OCV)을 각각 도 7a와 도 7b에 도시하였다. 도 7a에 도시된 바와 같이 싸이클 증가에 따라 충방전용량은 감소하고(a 선), 개방회로 전압(OCV)의 경우에 있어서는 싸이클 증가에 따라 충방전용량 곡선과 유사하게 낮은 전압 쪽으로 감소하고 있음을 나타낸다(a 선). 즉 이러한 현상은 충방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 Si 활물질 입자가 파괴됨으로 충방전 용량의 감소와 내부저항의 증가를 나타낸다.
- 37> 그러나 상기 Si-함유 복합산화물과 탄소(흑연, SFG44)를 막자사발(mortar)만으로 혼합하여 Si-함유 복합산화물-탄소 복합체를 형성한 음극 활물질의 경우에는 도 7a 및 7b에서 보는

바와 같이 충방전용량(b 선)과 개방회로 전압(OCV)(b 선) 곡선이 일정하게 유지되고 있음을 나타낸다.

- 8> 도 8은 Si-함유 산화물 복합체-탄소 음극 활물질의 40회 충방전 후의 전극의 주사전자현미경 사진이다. 도 8에서 보는 바와 같이 Si-함유 산화물 복합체-탄소 음극 활물질의 경우에 있어서는 균열이 거의 발생하지 않고 있음을 알 수 있다.

39> 실시예 5

- 30> SiO, Al, 및 Li₂O₂를 각각 1:1:0.2의 몰비로 혼합한 후 볼밀링하여 기계적 합금화 반응을 통하여 나노사이즈의 Si를 포위하는 Al-Li-O 복합산화물 매트릭스를 제조하였다. 상기 Si-함유 복합산화물과 탄소(SFG 6, 흑연)를 50 : 50의 중량비로 혼합한 후 볼 밀링하여 Si-함유 복합산화물-탄소 복합체를 제조하였다. 이 복합체와 탄소 전구체(Coal tar pitch)를 혼합하여 아르곤(Ar) 분위기하에서 900℃에서 1시간 열처리하여 얻은 음극재료의 싸이클에 따른 방전용량을 도 9에 도시하였다. 도 9에 도시된 바와 같이 음극재료가 530 mAh/g 정도의 고용량을 나타내며, 또한 우수한 싸이클 특성을 나타내고 있다. 입자형상(morphology), 입자사이즈(particle size)가 다른 탄소를 첨가하여도 우수한 특성을 나타낸다는 것을 의미한다.

61> 실시예 6

- 62> SiO, Al, 및 Li₂O₂를 각각 1:1:0.2의 몰비로 혼합한 후 볼밀링하여 기계적 합금화 반응을 통하여 나노사이즈의 Si를 포위하는 Al-Li-O 복합산화물 매트릭스를 제조하였다. 상기 Si-함유 복합산화물과 탄소(SFG 6, 흑연)를 60 : 40의 중량비로 혼합한 후 볼 밀링하여 Si-함유 산화물 복합체-탄소 음극 활물질을 제조하였다. 이 음극 활물질과 탄소 전구체를 혼합하여 아르곤(Ar) 분위기하에서 900℃에서 1시간 열처리하여 얻은 음극재료의 충방전곡선을 도 10에 도시

하였다. 도 10에 도시된 바와 같이 충방전곡선이 낮은 전압에서 나타나고 있는 것으로 리튬이차전지의 음극재료로 적당함을 알 수 있다.

33> 도 11은 위의 음극재료의 싸이클에 따른 충방전 용량을 나타낸다. 550 mAh/g의 고용량을 나타내며, 우수한 싸이클 특성을 나타낸다.

34> 실시예 7

35> 도 12는 SiO, Al, 및 Li₂O₂를 각각 1:0.67:0.2의 몰비로 혼합한 후 미케노 케미컬적인 반응만으로 나노사이즈의 Si를 포위하는 Al-Li-O 산화물 매트릭스 제조 및 열화학적 반응(SiO, Al, 및 Li₂O₂의 분말을 혼합 후 아르곤 분위기에서 500 °C로 5시간 열처리)에 의해 제조한 나노사이즈의 Si 함유 산화물 복합체의 X-ray 회절 그림을 나타냈다. 미케노케미컬적인 반응과 열화학적반응에 의해 얻어진 Si 함유 산화물 복합체의 X-ray 회절 그림은 유사하게 나타나는 것으로부터 열화학적 반응 공정에 의해서도 나노사이즈의 Si 함유 산화물 복합체를 쉽게 얻을 수 있음을 보여준다.

【발명의 효과】

36> 본 발명의 음극 활물질은 리튬과의 반응에 따른 체적 변화 구속 및 완화를 통해 활물질의 기계적 파괴현상을 방지하여 고용량과 함께 싸이클 수명을 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

초미세화된 Si상 입자 및 상기 Si상 입자를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체; 및 탄소 재료를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 산화물은 Al, Ti, Zr, Nb, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Co, Sn, V, In, Cr, Y, Ge, Ta, Mg, Ca, Mo, Sb, Ti, Zr, P, B, N 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 음극 활물질은 저결정성 또는 비정질 탄소재료로 코팅되어 표면개질된 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 4】

Si상 입자 및 상기 Si상 입자를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 5】

실리콘 산화물과 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질을 미케노케미칼공정(mechanochemical process)을 통해 혼합함으로써 또는 열화학적 반응(thermochemical reaction)을 거치도록 함으로써 실리콘 산화물을 환원하여 초미세 Si 입자 및 이를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체를 얻는 단계; 및

상기 복합체와 탄소재료를 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질은 Al, Ti, Zr, Nb, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Co, Sn, V, In, Cr, Y, Ge, Ta, Mg, Ca, Mo, Sb, Ti, Zr, P, B, Li_3N 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

【청구항 7】

제5항에 있어서, 상기 방법은 Si 상을 함유한 산화물 복합체와 탄소재료를 볼밀링하여 복합물질질을 형성하는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

【청구항 8】

제5항에 있어서, 상기 Si 상을 함유한 산화물 복합체와 탄소재료의 복합물질을 형성한 다음 저결정성 또는 비정질 탄소재료로 코팅하는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

【청구항 9】

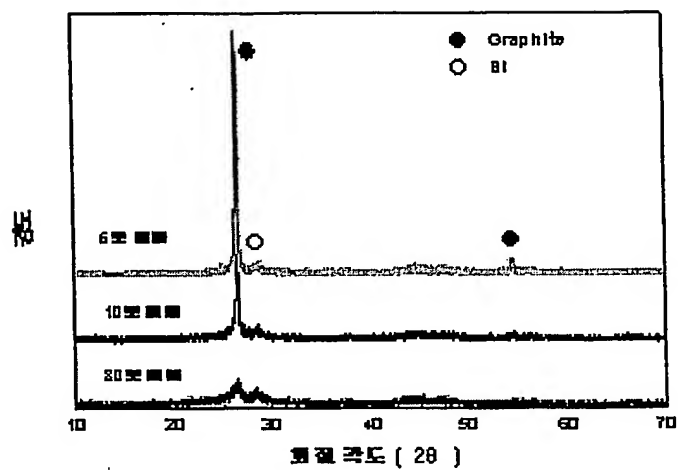
제5항에 있어서, 상기 첫 번째 단계에서 Li_2O , Li_2O_2 , LiNO_3 , Li_2S 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 화합물을 더 첨가하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

【청구항 10】

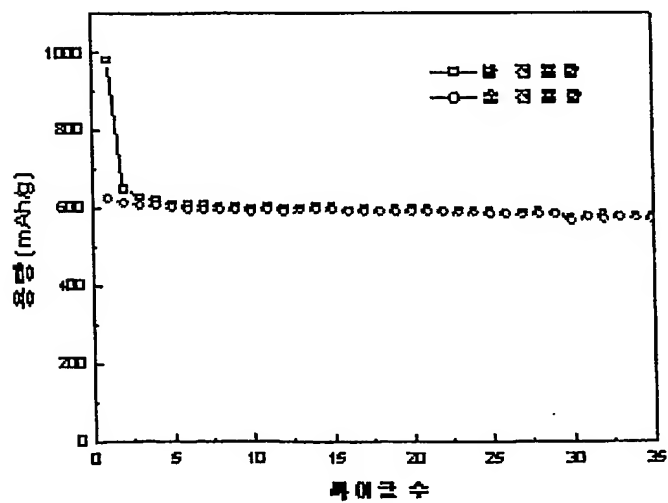
실리콘 산화물과 상기 실리콘 산화물보다 산화물 형성엔탈피(ΔH_{for}) 값의 절대치가 크고 음의 산화물 형성엔탈피 값을 가지는 물질을 미케노케미칼공정(mechanochemical process)을 통해 혼합함으로써 또는 열화학적 반응(thermochemical reaction)을 거치도록 함으로써 실리콘 산화물을 환원하여 초미세 Si 입자 및 이를 포위하는 산화물로 이루어진 복합체를 얻는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

【도면】

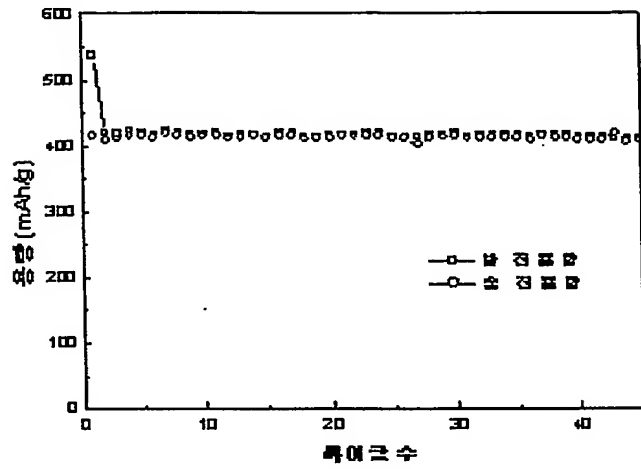
【도 1】



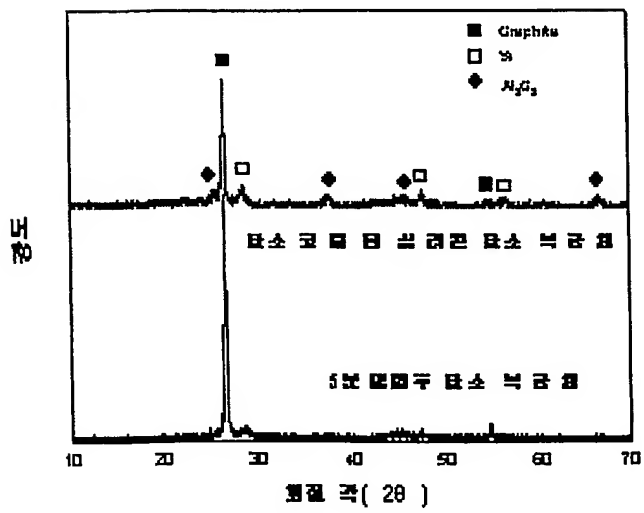
【도 2】



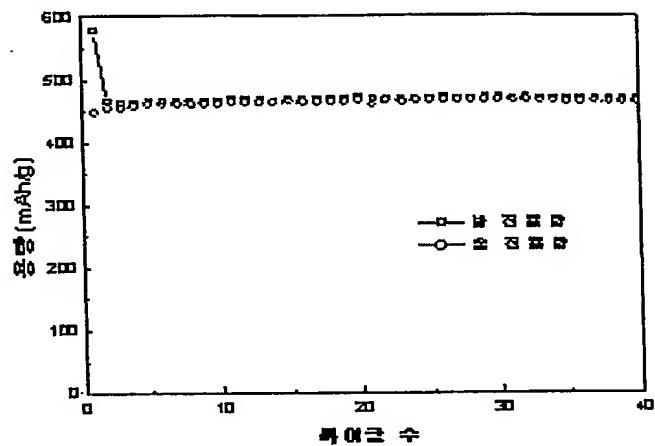
【도 3】



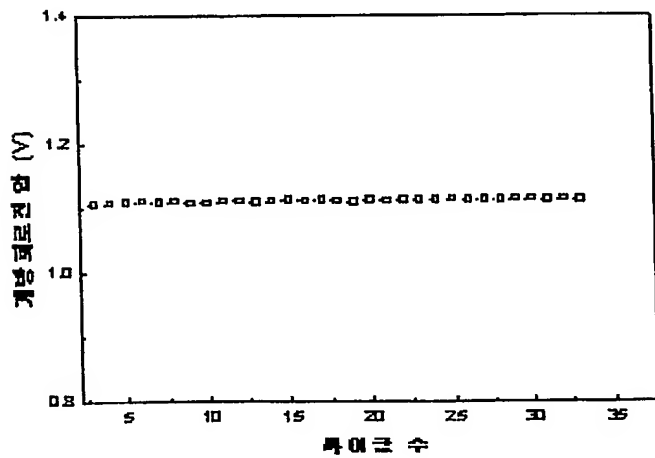
【도 4】



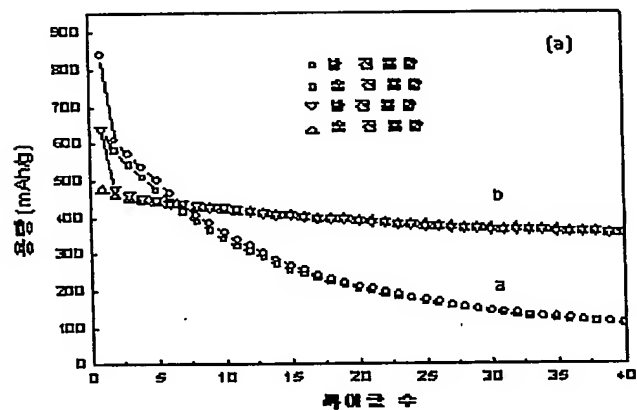
【도 5】



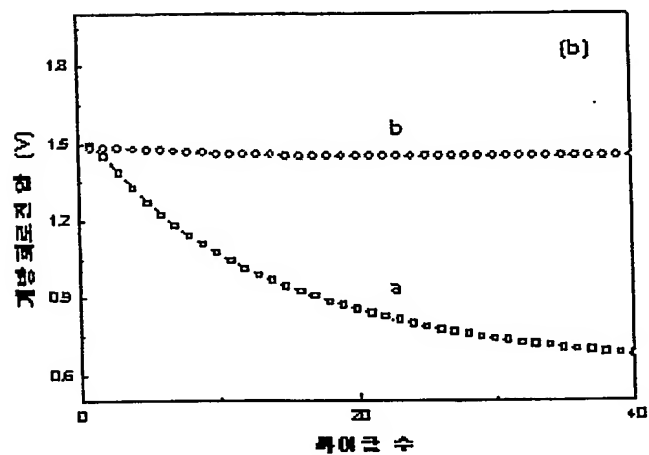
【도 6】



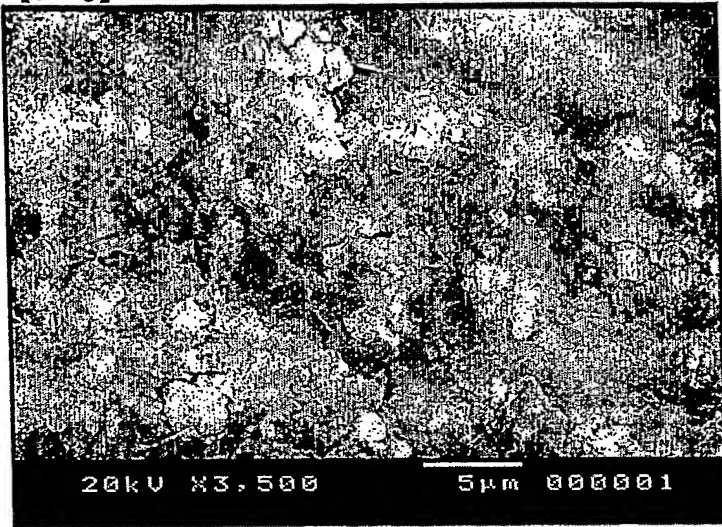
【도 7a】



【도 7b】

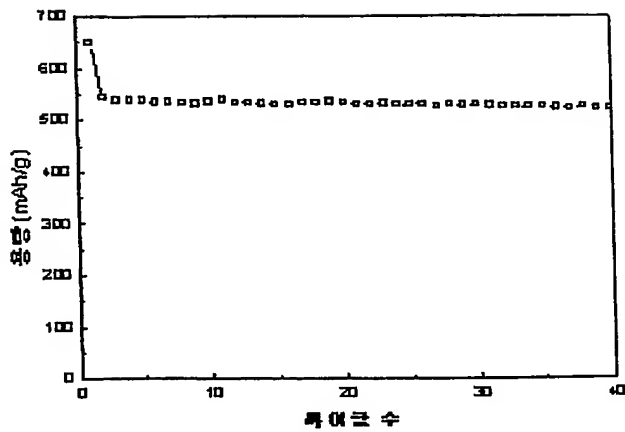


【도 8】

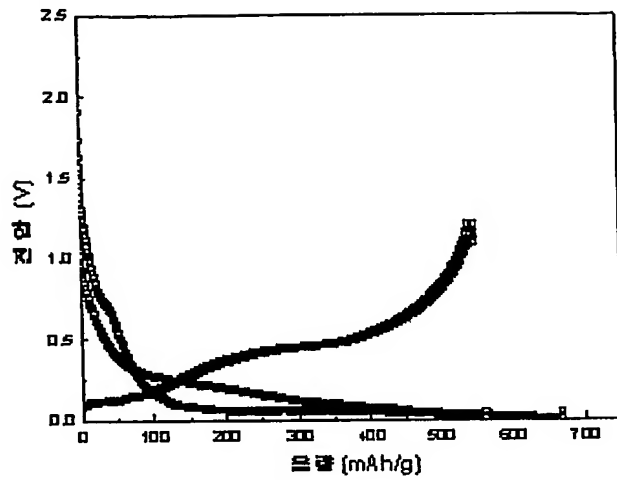


BEST AVAILABLE COPY

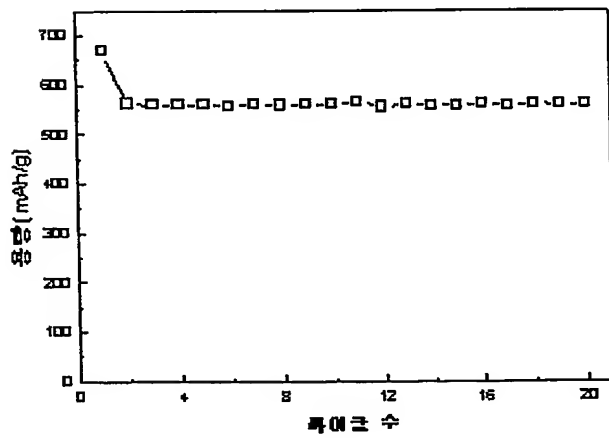
【도 9】



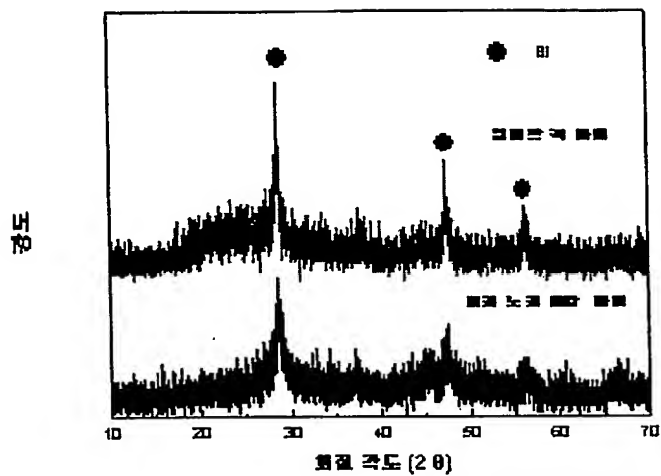
【도 10】



【도 11】



【도 12】



BEST AVAILABLE COPY